84. O. Wallach und F. Bödecker: Über das Terpinenol des Majoranaöls.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1907.)

Wir haben neulich [1]) mitgeteilt, daß der im Majoranaöl enthaltene Alkohol, $C_{10}H_{17}.OH$ nicht, wie bisher angenommen worden war [2]), in der Hauptsache aus *d*-α-Terpineol (Schmp. 35°) besteht, sondern aus einem anderen Alkohol, der u. a. dadurch ausgezeichnet ist, daß er bei der Umsetzung mit Halogenwasserstoffsäuren nicht Limonen- sondern Terpinenverbindungen liefert. Obgleich Hr. Semmler zur Feststellung dieser Tatsache gar nichts beigetragen hat, unternimmt er es jetzt [3]), für den erst von uns richtig charakterisierten Körper einen Namen (Origanol) einzuführen und sich auch sonst mit der Verbindung zu beschäftigen. Wir sehen uns infolgedessen veranlaßt, wenigstens einige der von uns inzwischen erhaltenen Untersuchungsresultate kurz zu veröffentlichen, womit wir sonst noch gern zurückgehalten hätten, um unsere Versuche in abgerundeter Form mitteilen zu können.

Wir hatten bereits gezeigt [4]), daß im Cardamomenöl ein Alkohol vorkommt, der mit dem »Terpineol« des Majoranaöls identisch ist. Inzwischen haben wir nachweisen können, daß das aus Terpinenbichlorhydrat Schmp. 52° gewonnene Terpineol [5]), für welches ich von jetzt an den Namen Terpinenol gebrauche (s. vorhergehende Abhandlung), gleichfalls als chemisch identisch mit dem einen Bestandteil des Majoranaöls anzusehen ist, und dasselbe gilt von dem Alkohol, den man beim Schütteln des Sabinens mit Schwefelsäure erhält (s. vorhergehende Mitteilung).

Das Terpinenol liegt im Majoranaöl keineswegs rein vor [6]). Das hat die Untersuchung anfangs sehr erschwert.

Der Nachweis der chemischen Identität des Terpinenols verschiedener Herkunft gründet sich auf ein nach drei Richtungen hin festgestelltes gleiches Verhalten. Nämlich alle genannten Substanzen geben:

[1]) Ann. d. Chem. **350**, 169.

[2]) Diese Berichte **32**, 995 [1899]; Handb. d. äther. Öle, III, 171.

[3]) Diese Berichte **39**, 4423 [1906].

[4]) Ann. d. Chem. **350**, 169.

[5]) Ann. d. Chem. **350**, 155.

[6]) Schon deshalb ist es höchst willkürlich, gerade dies Vorkommen bei der Benennung zu Grunde zu legen, ganz abgesehen davon, daß der Nachweis des Terpinenols im Cardamomenöl älteren Datums ist.

1. Mit Halogenwasserstoffsäuren Terpinenhalogenhydrate. 2. Mit verdünnter Schwefelsäure das bei 137° schmelzende Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$. 3. Mit Oxydationsmitteln dieselben Oxydationsprodukte. Unter diesen ist das mit Permanganat entstehende Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$ zur Identifizierung direkt als solches nicht besonders geeignet, da es aus früher schon angedeuteten Gründen nicht immer leicht auf konstanten Schmelzpunkt zu bringen ist. Dagegen sind die weiteren, inzwischen gewonnenen Abwandlungsprodukte dieses Glycerins so außerordentlich charakteristisch, daß sie zur Identifizierung hauptsächlich herangezogen worden sind.

Die Frage, ob das Terpinenol im Cardamomenöl und das aus Terpinenbihydrochlorid und aus Sabinen künstlich hergestellte mit anderen Alkoholen vermischt sind und eventuell mit welchen, soll bei anderer Gelegenheit erörtert werden.

An dieser Stelle soll nur das, was neu über das Verhalten des Terpinenols, als Bestandteils des Majoranaöls, ermittelt ist, kurz angeführt werden.

Wenn man die terpinenolhaltige Fraktion des Majoranaöls mit Permanganat zu dem Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$ oxydiert, so beobachtet man das Auftreten eines Ketons, welches sehr leicht an Semicarbazid geht und dessen Semicarbazon bei 145—146° schmilzt. Dies Keton haben wir noch nicht näher untersuchen können.

Bezüglich der Eigenschaften des Glycerins $C_{10}H_{17}(OH)_3$ selbst, sind neulich schon einige Angaben gemacht worden, welche auch bei erneuter Darstellung der Verbindung Bestätigung gefunden haben. Erwähnenswert ist, daß die Verbindung viel schwerer in Chloroform löslich ist und daraus auch anders krystallisiert als das aus α-Terpineol durch Oxydation erhältliche isomere Trioxyterpan, und ferner, daß es durch sein Verhalten bei der weiteren Oxydation von jenem auf das schärfste unterschieden werden kann. Weniger gut zu unterscheiden sind die isomeren Verbindungen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren. Auch das Glycerin aus Terpinenol liefert nämlich bei der Destillation mit wäßriger Salzsäure (neben Cymol) als Spaltungsprodukt Carvenon (s. auch die vorhergehende Abhandlung). Darauf komme ich nachher noch zurück.

Oxydiert man das Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$ aus Terpinenol unter geeigneten Bedingungen weiter, so kommt man leicht zu einer in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Säure, deren Analyse auf die Formel $C_{10}H_{18}O_6$ stimmende Werte lieferte:

$C_{10}H_{18}O_6$. Ber. C 51.28, H 7.70.
Gef. » 51.35, 51.00, » 8.22, 8.16.

Diese Säure tritt in zwei Modifikationen auf, deren eine um 200° (in reinster Form bei 205—206°), deren andere niedriger, nach den bisherigen Beobachtungen bei 188—189°, schmilzt.

Wir müssen uns noch vorbehalten, über die gegenseitigen Beziehungen dieser Verbindungen, deren Molekulargewicht auch noch nicht bestimmt ist, noch näheres zu ermitteln [1]). Wahrscheinlich ist es, daß sie im Verhältnis stereoisomerer Modifikationen zueinander stehen.

Diese an sich schon sehr gut definierten und in recht befriedigender Ausbeute entstehenden Säuren zeigen nun ferner ein sehr charakteristisches Verhalten. Sie gehen nämlich nicht nur beim trocknen Erhitzen für sich, sondern auch in Lösung unter dem Einfluß geeigneter Reagenzien glatt in mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, krystallisierte Lactone über.

Das der niedriger schmelzenden Säure entsprechende Lacton schmilzt bei 72—73°, das der höher schmelzenden Säure entsprechende Lacton schmilzt bei 63—64°. Die Analyse des letzteren ergab die folgenden, auf $C_{10}H_{14}O_4$ stimmenden Werte:

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.60, H 7.07.
Gef. » 60.74, 61.07, » 7.33, 7.39.

Beim Kochen mit Kali können die Lactone wieder in die zugehörigen Säuren zurückverwandelt werden.

Liegen Gemische der verschiedenen Verbindungen vor, so erhält man natürlich Substanzen von wechselndem Schmelzpunkt. Die Entwirrung der vorliegenden Verhältnisse hat sehr viel Zeit und Mühe beansprucht, und die Untersuchung der neuen Verbindungen kann erst jetzt, nachdem klar geworden ist, wie man zu einheitlichen Substanzen gelangt, mit Aussicht auf Erfolg fortgesetzt werden.

Es sei aber noch einmal besonders hervorgehoben, daß alle Terpinenole verschiedener Provenienz, von denen in dieser und den vorhergehenden Mitteilungen die Rede war, in die oben besprochenen Verbindungen bereits übergeführt wurden. Einzelheiten sollen erst später mitgeteilt werden.

Hier mag jedoch schon auf folgenden Punkt aufmerksam gemacht werden.

Das eine der oben erwähnten Lactone $C_{10}H_{14}O_4$ hat fast denselben Schmelzpunkt wie das aus dem α-Terpineol bei der Oxydation durch das Trioxyterpan hindurch entstehende Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ [2]). Die letztere Verbindung ist jedoch in Wasser bedeutend löslicher als das Lacton und unterscheidet sich außerdem durch ihre geringe Flüch-

[1]) Auch analytisch sollen beide Säuren noch einmal genau untersucht werden.
[2]) Ann. d. Chem. **275**, 154 [1893].

tigkeit mit Wasserdämpfen von demselben, vor allem aber durch die abweichende Zusammensetzung. Die frühere Ansicht, daß im Majoranaöl α-Terpineol enthalten sei, stützt sich nun lediglich darauf, daß unter den Oxydationsprodukten in geringer Menge ein Produkt vom Schmp. 61° aufgefunden worden ist[1]). Es ist sehr denkbar, daß damals das oben beschriebene Lacton in nicht ganz reiner Form vorgelegen haben könnte, denn eine Analyse scheint nicht ausgeführt zu sein. Jedenfalls ist der Ausspruch Semmlers[2]), daß es bereits »zweifellos feststeht«, daß das Majoranaöl zum Teil aus dem α-Terpineol vom Schmp. 35° bestehe, »da es ein Glycerin liefert, das bei der Oxydation, wenn auch nur in geringer Ausbeute, das Ketolacton vom Schmp. 62° ergibt«, vorläufig mit größter Vorsicht aufzunehmen. Der Nachweis, welche Alkohole außer dem nunmehr außerordentlich leicht in ätherischen Ölen aufzufindenden[3]) Terpinenol im Majoranaöl etwa noch enthalten sind, bleibt vielmehr noch zu führen.

Schüttelt man die Terpinenol enthaltende Fraktion des Majoranaöls in geeigneter Weise mit Schwefelsäure durch, so entsteht ein Gemenge von Glykolen, nämlich gewöhnliches, bei 117° schmelzendes *cis*-Terpinhydrat und bei 137° schmelzendes Terpinen-Terpin. Letztere Verbindung ist in allen Lösungsmitteln löslicher als erstere und kann daher nicht allzu schwer aus dem Gemenge heraus gearbeitet werden. Um eine Trennung vollständig zu bewerkstelligen, bedarf es aber doch einiger Erfahrung. Wir haben einige Zeit geglaubt, noch ein anderes neues Terpin in Händen zu haben, von viel größerer Löslichkeit und niedrigerem Schmelzpunkt (etwa 108°) als die bekannten. Die gut ausgebildeten Krystalle, welche wir beobachteten, haben sich aber als Mischkrystalle von wasserfreiem *cis*-Terpin und bei 137° schmelzendem Terpin herausgestellt. Darüber werden wir vielleicht bei anderer Gelegenheit näheres mitteilen.

Das Auftreten von *cis*-Terpin bei unserer Reaktion legt die Vermutung nahe, daß im Majoranaöl noch eines der gewöhnlichen Terpineole enthalten sei. Wir können darüber aber noch nichts Bestimmtes aussagen, da es möglich ist, daß das *cis*-Terpin seine Entstehung einer sekundären Reaktion verdankt. Was zutreffend ist, ist augenblicklich noch Gegenstand der Untersuchung.

Auch über die Konstitution des Terpinenols, zu dem man nunmehr, nach dem Mitgeteilten, schon auf verschiedenen, synthetischen

---

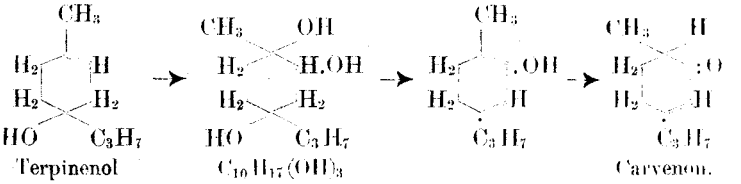
[1]) Diese Berichte **32**, 998 [1899].

[2]) Diese Berichte **39**, 4422 [1906].

[3]) Über die Methodik, wie das schnell und sicher gelingt, werden wir später berichten.

Wegen gelangen kann, soll einstweilen mit aller Reserve nur folgende Bemerkung gemacht werden.

Da das Glycerin aus Terpinenol beim Destillieren mit Salzsäure Carvenon liefert, könnte man schließen, daß es den Sechsring enthalten muß und Hydroxyl am Kohlenstoffatom 2: denn sonst ist die Carvenonbildung aus der gesättigten Verbindung schwer zu erklären, wenn man nicht willkürliche Annahmen über eintretende Umlagerungen machen will. Hydroxyl kann aber an C_2 nur kommen, wenn vor der Permanganatoxydation die Äthylenbindung an diesem Kohlenstoffatom stand. Dann ist aber nur die eine, durch die folgenden Formelbilder verdeutlichte, Möglichkeit gegeben:



Mit dieser an sich höchst einfachen und einleuchtenden Auffassung lassen sich vor der Hand aber die Resultate noch nicht ganz leicht in Einklang bringen, welche bei der weiteren Oxydation des Glycerins $C_{10}H_{17}(OH)_3$ erhalten wurden. Die Untersuchung ist eben noch keineswegs abgeschlossen und wird sich namentlich weiter auf die letzterwähnten Oxydationsprodukte zu erstrecken haben.

---

85. O. Wallach: Über den Siedepunkt und die Natur des Dipentens.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 29. Januar 1907.)

Um die Frage, um die es sich handelt, verständlich zu machen, ist folgendes vorauszuschicken:

Als ich es im Jahre 1884 unternahm, eine Klassifikation der Terpene auf Grund ihres Verhaltens gegen Reagenzien zu versuchen, glaubte ich, Limonen und Dipenten als verschiedene Kohlenwasserstoffe auseinander halten zu müssen[1]); denn Limonen gab ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 104° und Dipenten ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 125°. Die Bildung dieser Bromide wurde benutzt, um die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe zu diagnosti-

[1]) Ann. d. Chem. **227**, 301; **230**, 272.